



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : B05D 7/26, C08F 265/06 C09D 151/00 // (C08F 265/06 C08F 220/10, 220/06)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14514</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00447</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1991 (09.03.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 09 858.3 28. März 1990 (28.03.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für US): DOBBELSTEIN, Hildegard (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Richard-Wagner-Straße 6, D-4407 Emsdetten (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstraße 32, D-4400 Münster (DE). PIONTEK, Susanne [DE/DE]; Karl-Immermann-Straße 20, D-4400 Münster (DE). NIEMANN, Jürgen [DE/DE]; Schafhofstraße 44, D-8700 Würzburg (DE). EIKELMANN, Klaus [DE/DE]; Warendorfer Straße 5, D-4400 Münster (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Straße 97 d, D-4400 Münster (DE).</p>	<p>(72) Erfinder: DOBBELSTEIN, Arnold (verstorben).</p> <p>(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A MULTICOAT ENAMEL AND AQUEOUS BASE ENAMEL SUITABLE FOR SAID PROCESS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN LACKIERUNG UND FÜR DIESSES VERFAHREN GEEIGNETE WÄSSRIGE BASISLACKE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to base enamels for producing base coat-clear coat enamels and which contain a water-dilutable polyacrylate resin. To obtain the water-dilutable polyacrylate resin, uncarboxylated, ethylenically unsaturated monomers are polymerized in an organic solvent in a first stage and, after reaction of at least 80 wt.% of these monomers, carboxylated monomers are polymerized in a second stage and the polyacrylate resin so obtained is neutralized.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Basislacke zur Herstellung von Lackierungen des basecoat-clearcoat Typs, die ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthalten, das erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel in einer ersten Stufe carboxylgruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere polymerisiert werden und nachdem mindestens 80 Gew.-% dieser Monomere umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe carboxylgruppenhaltige Monomere polymerisiert werden und das so erhaltene Polyacrylatharz neutralisiert wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

1

5

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen
Lackierung und für dieses Verfahren geeignete wäßrige
10 Basislacke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekora-
15 tiven Lackierung, bei dem

- (1) als Basislack ein wäßriger pigmentierter Basis-
lack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 20 (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Poly-
merfilm gebildet wird
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transpa-
renter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- 25 (4) die Basisschicht zusammen mit dem Decklack einge-
brannt wird.

Bei diesem Verfahren handelt es sich um das gut be-
30 kannte base coat/clear coat-Verfahren, das vor allem
in der Automobilindustrie zur Herstellung hochwertiger
Decklackierungen, insbesondere Metalleffekt-
lackierungen eingesetzt wird (vgl. z.B. EP-A-38 127,
EP-A-89 497 und DE-OS-36 28 124).

35

2

1

Die Erfindung betrifft auch wäßrige Lacke, die in dem o.g. Verfahren als Basislacke eingesetzt werden können.

5

Bei dem in Rede stehenden basecoat/clearcoat-Verfahren werden im überwiegenden Maße Basislacke eingesetzt, die als Verdünnungs- und/oder Lösemittel ausschließlich organische Lösemittel enthalten.

10

Die Lackindustrie ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen bestrebt, einen möglichst großen Teil der organischen Lösemittel durch Wasser zu ersetzen. Es besteht ein großer Bedarf an wäßrigen Basislacken, die im oben beschriebenen basecoat/clearcoat-Verfahren verwendbar sind. Ein wesentliches Merkmal des basecoat/clearcoat-Verfahrens besteht darin, daß der transparente Decklack auf die noch nicht eingebrannte Basisschicht lackiert wird und erst danach Basis-

15

20

(Naß-in-Naß-Verfahren).

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung neuer wäßriger Lacke, die als Basislacke für das base-

25

coat/clearcoat-Verfahren verwendbar sind. Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die Bereitstellung von wäßrigen, pigmentierten Lacken gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein wasser-

30

verdünnbare Polyacrylatharz enthalten, das erhältlich ist, indem

(I)

35

(a1) 40 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches

1

aus solchen (Meth)acrylsäureestern

5

(a2) 0 bis 45, vorzugsweise 4 bis 34 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

10

(a3) 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

15

zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden, und

20

(II)

nachdem mindestens 80 Gew.-% der in Stufe (I) zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind

25

(b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

30

(b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

35

zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird und

1

(III)

- 5 das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von -40 bis +60 °C, vorzugsweise -20 bis +40 °C, aufweist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren Polyacrylatharze ermöglichen die Formulierung von Basislacken, die - insbesondere im Vergleich zu bekannten polyacrylatharzhaltigen Basislacken - einen erhöhten Feststoffgehalt und eine geringere Läuferneigung aufweisen. Außerdem führt der Einsatz der erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyacrylatharze insbesondere in polyurethanhaltigen Basislacken zu einer Stabilisierung gegenüber schwankender Scherbelastung. Insbesondere bei Belastung durch schwache Scherkräfte treten gegenüber dem Stand der Technik geringere bzw. keine Viskositätserniedrigungen auf. Das hat ein verbessertes Absetzverhalten, einfachere Handhabbarkeit und erhöhte Applikationssicherheit zur Folge.

Bevor die Herstellung der erfindungswesentlichen, wasserverdünnbaren Polyacrylatharze näher beschrieben wird, werden zwei Begriffsklärungen vorausgeschickt:

1

1.) Als Abkürzung für "Methacrylsäure- oder Acrylsäure-" wird gelegentlich (Meth)acrylsäure- verwendet.

5

2.) Die Formulierung "im wesentlichen carboxylgruppenfrei" soll ausdrücken, daß die Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b2) einen geringen Carboxylgruppengehalt (höchstens aber soviel, daß ein aus den Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b2) hergestelltes Polyacrylatharz eine Säurezahl von höchstens 10 hat) aufweisen können. Es ist aber bevorzugt, daß der Carboxylgruppengehalt der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b2) so niedrig wie möglich gehalten wird. Besonders bevorzugt werden völlig carboxylgruppenfreie (a1), (a2), (a3) und (b2)-Komponenten eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbare, im wesentlichen carboxylgruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat und cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, wie z.B. Cyclohexyl(meth)acrylat, genannt. Bevorzugt werden Gemische aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (a1) Komponente eingesetzt, die zu mindestens 25 Gew.-% aus n-Butyl- und/oder t-Butylacrylat und/oder n-Butyl- und/oder t-Butylmethacrylat bestehen.

35

- 1 Als Komponente (a2) können alle mit (a1), (a3), (b1)
und (b2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten
Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro
5 Molekül tragen und im wesentlichen carboxylgruppen-
frei sind, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkyl-
ester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer ande-
ren α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure ge-
10 nannt. Diese Ester können sich von einem Alkylengly-
kol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder
sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alky-
lenoxid erhalten werden. Als Komponente (a2) werden
vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und
15 Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis
zu 4 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus
cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton und diesen
Hydroxyalkylestern oder Mischungen aus diesen Hydro-
xyalkylestern bzw. ϵ -caprolactonmodifizierten Hydro-
20 xyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige
Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hy-
droxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydro-
xypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat,
2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und
25 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende
Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Eth-
acrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis
zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, können auch
eingesetzt werden.
- 30 Als Komponente (a3) können alle mit (a1), (a2), (b1)
und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carb-
oxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen
ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus
solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente
35 (a3) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlen-

1

wasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, eingesetzt.

- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten Polyacrylatharze werden hergestellt, indem in Stufe (I) die Komponente (a1) gegebenenfalls zusammen mit (a2) und gegebenenfalls zusammen mit (a3) in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch in Gegenwart mindestens
10 eines Polymerisationsinitiators polymerisiert wird.

Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren können die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen und für die Herstellung von wäßrigen
15 Dispersionen geeigneten Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether und 3-Methyl-3-methoxybutanol genannt. Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden
20 freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, t-Butylperethylhexanoat und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 110 bis
25 160 °C durchgeführt.
30 Nachdem mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, der in Stufe (I) zugegebenen Monomere umgesetzt worden sind, werden in Stufe (II)

- 35 (b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder

1

eines Gemisches aus solchen Monomeren und

- (b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im
wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch
ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches
aus solchen Monomeren

zugegeben und in Gegenwart des in Stufe (I) erhaltenen Reaktionsproduktes polymerisiert. In der Stufe II wird so lange polymerisiert, bis die in den Stufen (I) und (II) zugegebenen Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind.

- Als Komponente (b1) kann jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a3) und (b2) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b1) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Etharylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (b1) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxiethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxiethylester und Phtalsäuremono(meth)acryloyloxiethylester eingesetzt werden.

30

- Als Komponente (b2) kann jedes mit (a1), (a2), (a3) und (b1) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b2) können alle bei der Beschreibung der Komponenten (a1), (a2) und (a3) aufgezählten Monomere eingesetzt werden.

35

- 1 Die Komponenten (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von -40 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40 °C, aufweist.
- 10 Die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen können nach folgender Formel berechnet werden:

$$15 \quad \frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

- T_G = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes
- 20 x = Anzahl der im Polyacrylatharz einpolymerisierten verschiedenen Monomere
- W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
- T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

- 25 Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Polyacrylatharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 20000 erhalten wird. Es ist bevorzugt, die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren zu beginnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, zu beenden. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch
- 30 noch so lange (in der Regel etwa 1 1/2 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle einge-
- 35

1

setzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der

5 eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

10

Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert.

15

Zur Neutralisation können sowohl organische Basen als auch anorganische Basen verwendet werden. Vorzugsweise werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin verwendet. Besonders bevorzugt

20 werden tertiäre Amine als Neutralisationsmittel eingesetzt, insbesondere Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

25

Die Neutralisationsreaktion wird im allgemeinen durch Mischen der neutralisierenden Base mit dem Polyacrylatharz durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise soviel Base eingesetzt, daß der Basislack einen pH-Wert von 7-8,5, vorzugsweise 7,2 bis 7,8 aufweist.

30

Anschließend wird das partiell oder vollständig neutralisierte Polyacrylatharz durch Zugabe von Wasser dispergiert. Dabei entsteht eine wäßrige Polyacrylatharzdispersion. Gegebenenfalls kann ein Teil oder das

35 gesamte organische Lösemittel abdestilliert werden.

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharzdispersionen enthalten Polyacrylatharzteilchen, deren mittleren

1

Teilchengröße vorzugsweise zwischen 60 und 300 nm liegt (Meßmethode: Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C).

5

Mit den oben beschriebenen Polyacrylatharzen als Bindemittel können erfindungsgemäße wäßrige Basislacke hergestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Polyacrylatharze mit mindestens einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz und/oder mindestens einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder mindestens einem wasserverdünnbaren Aminoplastharz als Bindemittel zu kombinieren. Bei Basislacken, die nur nichtmetallische Pigmente bzw. Mischungen aus nichtmetallischen Pigmenten und keine Metallpigmente enthalten, wird vorzugsweise eine Mischung eingesetzt aus

(A) 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% des erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

20

(B) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

(C) 0 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

25

(D) 0 bis 85, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes.

30

Die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (D) beträgt stets 100 Gew.-%.

35

Bei Basislacken, die ein Metallpigment oder eine Mischung aus Metallpigmenten, ggf. in Kombination mit nichtmetallischen Pigmenten, enthalten, wird als Bindemittel vorzugsweise eine Mischung eingesetzt aus

1

(A) 0,1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% des erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

5

(B) 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

10 (C) 0 bis 50, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

(D) 10 bis 99,9, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes.

15

Die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (D) beträgt stets 100 Gew.-%.

Mit den in Rede stehenden Polyacrylatharzen können
20 z.B. wasserverdünnbare Polyurethanharze kombiniert werden, die herstellbar sind, indem

(i) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen

25

(ii) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten

30

(iii) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

35

(iv) gegebenenfalls eine Hydroxyl- und/oder Amino-

1

gruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 600 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

5

- (v) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

10

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird. Das Polyurethanharz sollte zweckmäßigerweise eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweisen.

15

Die Polyurethanharze können aus (i), (ii), (iii), ggf. (iv) und gegebenenfalls (v) nach dem Fachmann gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden (vgl. z.B. US-PS-4,719,132, DE-OS-36 28 124, EP-A-89 497, EP-A-256 540 und WO 87/03829).

20

- 25 Als Komponente (i) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel
- 30 $H(-O-(CHR^1)_n)_mOH$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, $n = 2$ bis 6 , bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100 , bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden
- 35 lineare oder verzweigte Polyetherdiole, wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Poly-

1 etherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ether-
gruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polyme-
re in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyether-
5 diole sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbe-
reich M_n von 400 bis 3000.
Polyesterdiole werden durch Veresterung von organi-
schen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit orga-
nischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer
10 Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweig-
te Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem
Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren
Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und
Diole können lineare oder verzweigte aliphatische,
15 cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren
oder Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole
bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie
20 Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butan-
diol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen
Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch
auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpro-
pan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die
25 Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Li-
nie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren
Anhydriden mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlen-
stoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind bei-
spielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Tere-
30 phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicar-
bonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure,
Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure,
Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure
und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser
35 Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese exi-
stieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Poly-
esterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbon-

1

säuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend
5 sein.

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von
10 endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.

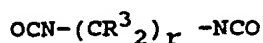
15 Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.
20

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt.
25 Die Umsetzung mit Lacton kann durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4 Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet werden. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.
30

Als Komponente (ii) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat
35

1
genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultra-
5 violetter Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung.
Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie Hydrierungsprodukte der
aromatischen Diisocyanate, wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.
10 Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



15
worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt.
20 Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat.
25 Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat eingesetzt.

Die Komponente (ii) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß
30 kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (ii) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten.

35
Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diiso-

1 cyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit
polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden
Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise
5 das Biuret von Hexamethylen-diisocyanat und Wasser,
das Isocyanurat des Hexamethylen-diisocyanats oder das
Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan.
Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch
Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele
10 für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind
Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearyliso-
cyanat.

Um die Wasserverdünnbarkeit der eingesetzten Poly-
urethanharze zu gewährleisten, müssen zur Anionenbil-
15 dung befähigte Gruppen in die Polyurethanmoleküle
eingebaut werden. Die zur Anionenbildung befähigten
Gruppen sorgen nach ihrer Neutralisation dafür, daß
das Polyurethanharz in Wasser stabil dispergiert wer-
den kann. Das Polyurethanharz soll eine Säurezahl von
20 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 35 aufweisen. Aus der
Säurezahl kann die in die Polyurethanmoleküle einzu-
führende Menge an zur Anionenbildung befähigten Grup-
pen berechnet werden.

25 Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten
Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den
Einbau von Verbindungen (iii).

30 Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Verbindungen
eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reak-
tive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegen-
über Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbeson-
dere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre
Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte
35 Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phos-
phonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt

- 1 sind. Als Komponente (iii) können beispielsweise Al-
kansäuren mit zwei Substituenten an α -ständigen Koh-
lenstoffatomen eingesetzt werden. Der Substituent
5 kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder be-
vorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren
haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carb-
oxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25,
vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für
10 die Komponente (iii) sind Dihydroxypropionsäure, Di-
hydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine
besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die
 α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel
 $R^4-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom
15 oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20
Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Verbin-
dungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylol-
propionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Di-
methylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkan-
20 säure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppen-
haltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diamino-
valeriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diamino-
toluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersul-
fonsäure.
- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze
können gegebenenfalls unter Mitverwendung von Hydro-
xyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen
Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 40 bis
30 600, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen her-
gestellt werden (Komponente (iv)). Der Einsatz der
Komponente (iv) führt zur Molekulargewichtserhöhung
der Polyurethanharze. Als Komponente (iv) können bei-
spielsweise Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen
35 je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Tri-
ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol,
1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Tri-

- 1 methylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A,
- 5 Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden.
- 10 Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponenten (i) und (iv) eingesetzt. Als Komponente (iv) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären
- 15 und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige
- 20 Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin,
- 25 Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Menthylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-amino-methyl-2,5,5-
- 30 trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente (iv) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen
- 35 darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropy-

1

lentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

5

Mit Hilfe der Komponenten (v) können Poly(oxyalkylen)-gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (v) können beispielsweise eingesetzt werden Alkoxy-poly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R'O-(-CH_2-CHR''-O-)_nH$ in der R' für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R'' für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht.

15

Die Herstellung der in Kombination mit dem erfindungswesentlichen Polyacrylatharz einsetzbaren Polyurethanharze gehört zum Stand der Technik und wird z.B. in der US-PS-4,719,132, DE-OS-3 628 124, EP-A-89 497, EP-A-256 450 und WO 87/03829 ausführlich beschrieben.

25

Die in Kombination mit den erfindungswesentlichen Polyacrylatharzen einsetzbaren wasserverdünnbaren Polyesterharze können aus Polycarbonsäuren und Polyolen nach allgemein gut bekannten Methoden hergestellt werden. Zur Herstellung der Polyesterharze können alle bei der Beschreibung der Komponente (i) aufgezählten Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

30

Als wasserverdünnbare Polyesterharze werden vorzugsweise Polyesterharze eingesetzt, die erhältlich sind, indem

35

(α) Polyole oder ein Gemisch aus Polyolen und (β) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydride oder ein Gemisch aus Polycarbonsäuren und/oder

Polycarbonsäureanhydriden zu einem Polyesterharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 5000, vorzugsweise 800 bis 2500, einer Säurezahl von 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 55 und einer Hydroxylzahl von 30 bis 200, vorzugsweise 45 bis 100 umgesetzt werden, wobei

- die Komponenten (α) und (β) in einem molaren Verhältnis von 1,15 - 2,00 : 1, vorzugsweise 1,2 - 1,5 : 1 eingesetzt werden,
- die Komponente (α) zu 30 bis 100 Mol-% aus aliphatischen Diolen besteht, die mindestens ein α C-Atom enthalten, das sekundär, tertiär oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsystems ist und
- die Komponente (β) zu 50 bis 100 Mol-% aus aromatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und zu 15 bis 40 Mol-% aus Tri- und/oder Tetracarbonsäuren besteht, wobei die Tri- und/oder Tetracarbonsäuren so eingesetzt werden, daß sie über mindestens zwei Carboxylgruppen in die Polyesterharzmoleküle eingebaut werden.

Die Komponente (α) besteht zu

- ($\alpha 1$) 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100 Mol-% aus aliphatischen Diolen, die mindestens ein α -C-Atom enthalten, das sekundär, tertiär oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsystems ist.
- ($\alpha 2$) 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Mol-% aus aliphatischen Triolen und

1

($\alpha 3$) 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 20 Mol-% aus
ethergruppenhaltigen Diolen.

- 5 Als Komponente ($\alpha 1$) kann prinzipiell jedes aliphatische Diol mit 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen
- 10 Ringsystem ist. Es können auch Gemische solcher Diole eingesetzt werden. Als ($\alpha 1$) Komponente sind beispielsweise Verbindungen einsetzbar, die mindestens ein Molekülfragment der allgemeinen Formel $-C(R^1R^2)-CH_2OH$ enthalten, wobei R^1 und R^2 für
- 15 aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Als Beispiele für solche Verbindungen werden Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropan-1,3, 2-Ethyl-2-butylpropan-1,3, 2-Ethyl-2-phenylpropan-1,3, 2,2,4 Tri-
- 20 methylpentandiol 1,5, 2,2,5 Trimethylhexandiol 1,6 und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester genannt. Als Beispiel für eine Verbindung, in der mindestens ein α -C-Atom Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ring-
- 25 system ist, wird Dimethylolcyclohexan genannt. Als Komponente ($\alpha 1$) werden vorzugsweise Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Dimethylolcyclohexan und 2-Ethyl-2-butylpropan-1,3 eingesetzt.
- 30 Als Komponente ($\alpha 2$) können beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan und Trimethylolethan eingesetzt werden.
- 35 Als Komponente ($\alpha 3$) werden insbesondere solche Diole eingesetzt, die 1 bis 10 Ethersauerstoffatome im Molekül enthalten oder Mischungen aus solchen Verbin-

1 dungen. Als Beispiele für die Komponente ($\alpha 3$) werden
genannt: Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethyl-
lenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Te-
5 trapropylenglykol sowie Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid) und Poly(ethylenoxid)(propylenoxid) mit
zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 bis 600.

Die Komponente (β) besteht zu

10 ($\beta 1$) 50 bis 100, vorzugsweise 50 bis 80 Mol-% aus
aromatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder Mischungen aus solchen Polycarbonsäuren und

15 ($\beta 2$) 0 bis 50, vorzugsweise 20 bis 50 Mol.-% aus
aliphatischen Polycarbonsäuren oder Mischungen
aliphatischer Carbonsäuren,

20 wobei der Anteil an Tri- oder Tetracarbonsäuren 15
bis 40 Mol.-% beträgt. Anstelle der Carbonsäuren kön-
nen selbstverständlich auch reaktive Carbonsäurederi-
vate, wie z.B. Carbonsäureanhydride eingesetzt werden.

25 Als Komponente ($\beta 1$) kann prinzipiell jede cycloali-
phatische oder aromatische Polycarbonsäure mit 5 bis
30, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Mole-
kül oder ein Anhydrid dieser Polycarbonsäure oder ein
Gemisch aus diesen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhy-
30 driden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetz-
bare Polycarbonsäuren werden Isophthalsäure, Tere-
phthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,
Hexahydrophthalsäure, 1,4 Cyclohexandicarbonsäure,
Dicyclopentadiendicarbonsäure, Trimesinsäure (Ben-
35 zol-1,3,5-tricarbonsäure), Trimellithsäure, Pyro-
mellithsäure und Endomethylentetrahydrophthalsäure so-
wie deren Anhydride genannt. Als Komponente ($\beta 1$) wer-

1 den vorzugsweise Isophtalsäure, Terephtalsäure,
Orthophtalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydro-
phtalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, deren
5 Anhydride oder Gemische aus diesen Polycarbonsäuren
bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente ($\beta 2$) kann prinzipiell jede lineare
oder verzweigte aliphatische Polycarbonsäure mit 2
10 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid
dieser Polycarbonsäuren oder ein Gemisch aus diesen
Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt
werden. Als Beispiele für einsetzbare aliphatische
Polycarbonsäuren werden Oxalsäure, Malonsäure, Bern-
15 steinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure,
Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure,
Fumarsäure, polymerisierte Fettsäuren und Zitronen-
säure sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente
($\beta 2$) werden vorzugsweise Adipinsäure, Azelainsäure,
20 Sebazinsäure, Bernsteinsäure, deren Anhydride oder
Gemische aus diesen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhy-
driden eingesetzt. Als Komponente ($\beta 2$) werden ganz
besonders bevorzugt polymerisierte, insbesondere di-
merisierte Fettsäuren eingesetzt. Wenn als Komponente
25 ($\beta 2$) polymerisierte Fettsäuren eingesetzt werden,
dann werden Basislacke von besonders guter Lagersta-
bilität erhalten.

Polymere Fettsäuren werden i.a. hergestellt, indem
30 Fettsäuren, wie beispielsweise Linolen-, Linol- oder
Ölsäure einzeln, im Gemisch oder im Gemisch mit ge-
sättigten Fettsäuren polymerisiert werden. Es ent-
steht ein Gemisch, das je nach Reaktionsführung
hauptsächlich dimere, aber auch monomere und trimere
35 Moleküle sowie Nebenprodukte enthält. Üblicherweise
wird destillativ gereinigt. Handelsübliche polymere
Fettsäuren enthalten i.a. mindestens 80 Gew.-% dimere

Fettsäuren, bis zu 20 Gew.-% trimere Fettsäuren und maximal 1 Gew.-% monomere Fettsäuren. Es ist bevorzugt, als Komponente ($\beta 2$) polymere Fettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Fettsäuren und höchstens 2 Gew.-% trimeren Fettsäuren und höchstens Spuren monomerer Fettsäuren besteht.

Polymere Fettsäuren enthalten sowohl cyclische als auch lineare aliphatische Molekülfragmente. Im Sinne der vorliegenden Erfindungen werden sie jedoch nicht als cycloaliphatische, sondern als lineare aliphatische Polycarbonsäuren angesehen und sind somit der Komponente ($\beta 2$) zuzuschlagen.

Als Tri- bzw. Tetracarbonsäuren werden vorzugsweise Trimellithsäure bzw. Pyromellithsäure, deren Gemische oder deren Anhydride eingesetzt.

Die Herstellung der wasserverdünnbaren Polyesterharze erfolgt nach allgemein gut bekannten Methoden der Polyesterchemie durch Umsetzung der Komponenten (α) und (β). Die Reaktionstemperatur sollte zweckmäßigerweise bei 140 bis 240, vorzugsweise 180 bis 220 °C liegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Veresterungsreaktion zu katalysieren. Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind Tetrabutyltitanat, Zinkoctoat, Zinnoctoat, Dibutylzinnoxid, organische Salze des Dibutylzinnoxids usw.. Bei der Veresterung ist darauf zu achten, daß die Tri- bzw. Tetracarbonsäuren so in die Polyesterharzmoleküle eingebaut werden, daß im statistische Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen verestert werden.

Zur Neutralisation der Polyesterharze können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin,

Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morphin, N-Alkylmorpholin usw., eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt.

Die in Kombination mit den erfindungswesentlichen Polyacrylatharzen einsetzbaren Aminoplastharze werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte (z.B. Cymel[®] von American Cyanamid Company, Resimene[®] der Monsanto Company und Luwipal[®] der BASF AG) angeboten. Es handelt sich in der Regel um wenigstens teilweise veretherte Kondensationsprodukte aus aminogruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere Melamin oder Benzoguanamin und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd. Die Wasserverdünnbarkeit der Aminoplastharze hängt im allgemeinen vom Kondensationsgrad und von der Veretherungskomponente ab. Je niedriger der Kondensationsgrad und je kurzkettiger die Alkylgruppen in der Veretherungskomponente sind, desto besser ist die Wasserverdünnbarkeit der Aminoplastharze. Die Wasserverdünnbarkeit von Aminoplastharzen kann auch durch Einführung von Carboxylgruppen (z.B. Veretherung mit Hydroxycarbonsäuren) verbessert werden. Außerdem kann die Wasserverdünnbarkeit von Aminoplastharzen durch Zusatz von wasserverdünnbaren Lösemitteln, wie z.B. Glykolether verbessert werden.

Neben den oben beschriebenen Bindemitteln können die erfindungsgemäßen Basislacke noch weitere wasserverdünnbare Kunstharze, die zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuernde Additive dienen, enthalten. Als Beispiele für solche Kunstharze werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 900, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulo-

se sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder carboxylgruppenhaltige Polyacrylate.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch vernetzte Polymikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-38 127 offenbart sind, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch anorganische Rheologiesteuerungsmittel, wie z.B. Schichtsilikate enthalten.

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basislacke farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., und/oder farbgebende Pigmente auf organischer Basis und/oder übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen...) und/oder nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

Die erfindungsgemäßen Basislacke weisen bei Spritzviskosität im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Basislacke. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können zusätzlich

übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basislacke werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise bei der Serienlackierung eingesetzt.

Als transparente Decklacke können Lacke auf Basis organischer Lösemittel, wasserverdünnbare Lacke und auch Pulverlacke eingesetzt werden. Die Lacke können als unpigmentierte Klarlacke oder als transparent pigmentierte Lacke eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Basislacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden. Auf diese Weise werden einschichtige Lackierungen erhalten, die sich durch einen besonders hohen Glanz auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, soweit nicht ausdrücklich etwas ande-

1
es festgestellt wird.

5 A. Herstellung erfindungsgemäß einzusetzender Poly-
acrylatharze

A 1

10 In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf,
Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußküh-
ler werden 32 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf
110°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 6,0 Gew.-Teil-
15 len t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen Butylgly-
kol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die
Zugabe nach 5 h 30 min. abgeschlossen ist.
Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung
wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 21,6
20 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 20,0 Gew.-Teilen Methyl-
methacrylat und 20,0 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat; (a2):
20,4 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3): 15,0
Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2)
und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben,
25 daß die Zugabe in 5 h abgeschlossen ist.
Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zu-
gegeben worden ist, wird die Polymerisationstemperatur
noch 1 h auf 110°C gehalten.
Dann wird eine Lösung aus 1,56 Gew.-Teilen t-Butyl-
30 perethylhexanoat in 3,5 Gew.-Teilen Butylglykol in einer
solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach
1 h 30 min. abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der
t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe
einer Mischung aus (b1): 5,6 Gew.-Teilen Acrylsäure und
35 (b2): 3,1 Gew.-Teilen Butylmethacrylat, 1,96 Gew.-Teilen
Methylmethacrylat und 3,93 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat
und 1,96 Gew.-Teilen Styrol begonnen.

30

- 1 Die Mischung aus (b1) und (b2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h abgeschlossen ist.
- 5 Die Temperatur wird noch 1 h 30 min. auf 110°C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird destillativ unter Vakuum auf 80 Gew.-% (Feststoffgehalt) aufkonzentriert und mit Dimethylethanolamin bei ca. 80°C innerhalb von ca. 30 min. bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 % neutralisiert.
- 10 siert. Die Harzlösung wird auf 60°C abgekühlt und die Heizung abgestellt. Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben, bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.
- 15 Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 35,8 mg KOH/g, Hydroxylzahl: 80, zahlenmittleres Molekulargewicht: 4990, Teilchengröße 221 nm ^①
- 20 ^① gemessen mit Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C.

A 2

- 25 In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 35,8 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 3,5 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 7,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min. abgeschlossen ist.
- 30 Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 22,0 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 20,0 Gew.-Teilen t-Butylacrylat und 15,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat;
- 35 (a2): 23,0 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3):

- 1 15,0 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1),
(a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit
zugegeben, daß die Zugabe nach 4 h 50 min. abgeschlossen
5 ist.
Nachdem die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) vollständig
zugegeben worden ist, werden (b1): 5,0 Gew.-Teile Acryl-
säure in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die
Zugabe nach 20 min. abgeschlossen ist.
- 10 Die Temperatur wird noch 1 h 50 min. auf 110°C gehalten.
Die so erhaltene Harzlösung wird auf 80°C abgekühlt und
mit Dimethylethanolamin bei ca. 80°C, innerhalb von ca.
30 min. bis zu einem Neutralisationsgrad von 82,5 % neu-
20 tralisiert. Die Harzlösung wird auf 60°C abgekühlt und
die Heizung abgestellt.
- 15 Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben, bis
der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% be-
trägt.
Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säure-
zahl 36,5 mg KOH/g, Hydroxylzahl: 100, Teilchengröße:
20 267, Feststoffgehalt (in Gew.-%, 1 h 130°C): 40,0.

B. Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Poly-
acrylatharzes

- 25 In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf,
Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußküh-
ler werden 35,8 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf
110°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 3,5 Gew.-Tei-
30 len t-Butylperethylhexanoat in 7,0 Gew.-Teilen Butyl-
glykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß
die Zugabe nach 5 h 30 min. abgeschlossen ist.
Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung
wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus 22,0 Gew.-
35 Teilen n-Butylacrylat, 20,0 Gew.-Teilen t-Butylacrylat,
15,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 15,0 Gew.-Teilen

- 1 Styrol, 23,0 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und 5,0
Gew.-Teilen Acrylsäure begonnen.
Die Monomerenmischung wird in einer solchen
5 Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 10
min. abgeschlossen ist.
Weiteres Vorgehen analog zu A 2.
Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säure-
zahl: 39,0 mg KOH/g, Hydroxylzahl: 100, Feststoffgehalt
10 (in Gew.-%, 1 h 130°C): 40,0.

C. Herstellung einer wäßrigen Polyurethanharzdispersion

- 15 569 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlenmitt-
leres Molekulargewicht: 1460) aus 1 Mol einer polymeren
Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimeren-
gehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spu-
ren), 1 Mol Isophthalsäure und 2,626 Mol Hexandiol, 46
20 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure, 7 Gew.-Teile Neopen-
tylglykol, 420 Gew.-Teile Methylethylketon und 213 Gew.-
Teile Isophorondiisocyanat werden in einem temperierba-
ren, mit Rührer und Wasserabscheider versehenen Reak-
tionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt.
25 Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,0 Gew.-%,
bezogen auf die Gesamtzusammensetzung fortgeführt.
Dann werden 24 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und
es wird bei 80°C gerührt bis keine Isocyanatgruppen mehr
nachweisbar sind.
30 Dann werden langsam 25,8 Gew.-Teile Dimethylethanolamin
und anschließend 2552 Gew.-Teile deionisiertes Wasser
eingerührt. Unter Vakuum wird das Methylethylketon abde-
stilliert.
35 Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem pH-Wert

1 von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 27 Gew.-% und
iner Säurezahl von 25 mg KOH/g.

5

D. Herstellung einer wäßrigen Polyesterharzdispersion

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer
10 und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden 729
Gew.-Teile Neopentylglykol, 827 Gew.-Teile Hexandiol, 462
Gew.-Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1710 Gew.-
Teile einer polymeren Fettsäure (Dimerengehalt mindestens
15 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.-%, Mo-
nomerengehalt höchstens Spuren) eingewogen und zum
Schmelzen gebracht. Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß
die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es
wird bei max. 220°C so lange verestert, bis eine Säure-
zahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 180°C werden
20 768 Gew.-Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und wei-
ter verestert, bis eine Säurezahl von 30 erreicht ist.
Dann wird auf 120°C abgekühlt und mit 1410 Gew.-Teilen
Butanol angelöst. Nach dem Abkühlen auf 90°C werden
langsam 16,2 Gew.-Teile Dimethylethanolamin und an-
25 schließend 1248 Gew.-Teile deionisiertes Wasser einge-
rührt. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem
pH-Wert von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 60
Gew.-% und einer Säurezahl von 30 mg KOH/g.

30

E. Herstellung eines wäßrigen Metallic-Basislacks (Vergleichsbeispiel)

35 Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines
Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur*, 3%ig in
Wasser) vorgelegt.

1 Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und
6,0 Gew.-Teilen einer 90%igen Lösung eines handelsübli-
chen wasserverdünnbaren Melamin-Formaldehydharzes in Iso-
5 butanol (Cymel 327^{®1}) unter Rühren zugegeben. Anschlies-
send werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der PUR-
Dispersion gemäß C und 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanol-
aminlösung (10%ig in H₂O) unter Rühren zugegeben. Ge-
trennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlammung wie
10 folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen
chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzin/Solvent-
naphta/Butylglycol, durchschnittlicher Teilchendurchmes-
ser: 15 µm), werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butyl-
glykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlammung werden an-
15 schließend 6,4 Gew.-Teile des wasserlöslichen Poly-
esterharzes gemäß D und 1,0 Gew.-Teile Polypropylengly-
kol (zahlenmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben.
Diese Aluminiumpigmentaufschlammung wird in die oben be-
schriebene Mischung eingerührt. Danach werden noch 6,7
20 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dime-
thylethanolaminlösung (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von
7,65 - 7,85 eingestellt.

* Laponite RD

25 ^{®1} Handelsprodukt der American Cyanamid Company

F. Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen Metallic- Basislackes

30

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines
Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur*, 3%ig in
Wasser) vorgelegt.

35 Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und
6,0 Gew.-Teilen einer 90%igen Lösung eines handelsübli-
chen wasserverdünnbaren Melamin-Formaldehydharzes in Iso-

1 butanol (Cymel 327[®]) unter Rühren zugegeben. Anschließend
werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der PUR Dispersion
gemäß C, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolaminlösung (10%ig
5 in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der Polyacrylatharzdisper-
sion gemäß A 1 nacheinander unter Rühren zugegeben. Ge-
trennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlammung wie
folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen
chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzin/Solvent-
10 naphta/Butylglycol, durchschnittlicher Teilchendurchmes-
ser: 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butyl-
glykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlammung werden an-
schließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyester-
harzes gemäß D und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol
15 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben. Diese
Aluminiumpigmentaufschlammung wird in die oben beschrie-
bene Mischung eingerührt. Danach werden noch 3,8 Gew.-
Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dime-
thylethanolaminlösung (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von
20 7,65 - 7,85 eingestellt.

* Laponite RD

25 G. Applikation und Prüfung der wäßrigen Metallic-
Basislacke

Die gemäß E und F hergestellten wäßrigen Metallic-
30 Basislacke werden mit destilliertem Wasser auf einen
Applikationsfestkörper von 24,2 Gew.-% eingestellt und
auf ein mit einer handelsüblichen Elektrotacklackierung
und einem handelsüblichen Füller beschichtetes phosphat-
35 tiertes Stahlblech so appliziert, daß eine Trockenfilm-
dicke von 12 - 15 µm erhalten wird. Die applizierten Ba-
sislacke werden 10 min. bei Raumtemperatur und 10 min.
bei 80°C im Umluftofen getrocknet. Dann wird ein handels-

36

1

üblich r 2-K-Klarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat appliziert, anschließend wird kurz abgelüftet und 20 min. bei 140°C im Umluftofen eingebrannt.

5

	<u>Prüfergebnisse:</u>	Basislack gemäß E	Basislack gemäß F
10	L 25° (1)	102,7	103,2
	L 70° (1)	40,4	40,9
	Glanz (2)	83	84
	DOI (3)	92	92
15	Gitterschnitt (4)	0	0
	Glanz nach KK (5)	81	81
	Gitterschnitt nach KK	1	1
	DOI nach KK	91	91

20

- 1) Farbanteil L* nach DIN 6174 bestimmt mit dem Gonio-
spektralphotometer von der Firma Zeiss.
- 2) Glanzgrad nach DIN 67530, Winkel 20°
- 25 3) Distinctness of Reflected Image: Bei Beleuchtung der
zu beurteilenden Oberfläche unter 30° wird die di-
rekte Reflexion im Glanzwinkel -30° und in unmittel-
barer Nähe des Glanzwinkels bei $-30^\circ \pm 0,3^\circ$ gemes-
sen. Der hieraus ermittelte DOI-Wert korrespondiert
30 mit der visuell empfundenen Schärfe des Spiegelbildes
eines Gegenstandes auf dieser Oberfläche. Der DOI-
Wert wird auch Bildschärfewert genannt. Meßwerte: 100
bester Wert; 0 schlechtester Wert.
- 4) Prüfung nach DIN 53151 inklusive Tesaabriß-Test.
- 35 5) 240 h bei 40°C KK (nach DIN 50017)

1

Prüfung der Viskositätsstabilität bei Scherbelastung

Zur Prüfung der Viskositätsstabilität bei Scherbelastung wurden Klarlackauszüge (Klarlackauszug = Basislack ohne Pigmente) der Basislacke gemäß E und F mit einem Blattrührer 1 h lang stark gerührt und anschließend in einem Viskosimeter mit einem Schergefälle von 0 bis 50 s⁻¹ geschert und vermessen. Der Klarlackauszug des Basislackes gemäß E zeigte einen Viskositätsabfall von ca. 40 %. Der Klarlackauszug des Basislackes gemäß F zeigte dagegen nur einen Viskositätsabfall von kleiner 10 %. Dieser geringe Viskositätsabfall hat keine negativen Auswirkungen auf das Applikationsverhalten und das Absetzverhalten.

15

H. Herstellung einer Pigmentpaste für wäßrige Uni-Basislacke

Es werden 10 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur, 3%ig in Wasser) vorgelegt: Dazu werden unter Rühren 4,5 Gew.-Teile Dimethylethanolaminlösung (10%ig in Wasser), 2 Gew.-Teile Polypropylenglykol (Molekulargewicht 900), 46,70 Gew.-Teile des Polyesterharzes gemäß D und 23,35 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben. Dann werden folgende Pigmente einzeln zugegeben und eingerührt: 2,65 Gew.-Teile Irgazin Rot DPP B⁸¹, 4,38 Gew.-Teile Cromophthalrot A2B⁸¹, 5,29 Gew.-Teile Novoperm Orange H2 70⁸² und 1,13 Gew.-Teile Sicotan Gelb 2 1912⁸³. Schließlich wird die Mischung 20 min. unter einem üblichen Labordissolver homogenisiert. Anschließend wird auf einer üblichen Laborperlmühle bis zu einer Kornfeinheit nach Hegmann (ISO 152) von ≤5µm gemahlen.

Der pH-Wert der Pigmentpaste sollte zwischen 8 - 8,5 lie-

1 gen, sonst wird er mit einer Dimethylethanolaminlösung
(10%ig in Wasser) auf diesen Wert eingestellt.

- 5 ^(R1) Handelsprodukt der Ciba Geigy
^(R2) Handelsprodukt der Hoechst AG
^(R3) Handelsprodukt der BASF AG

10 I. Herstellung wäßriger Uni-Basislacke

Unter Verwendung der Pigmentpaste und den unten aufgeführten Bestandteilen werden zwei Uni-Basislacke hergestellt, wobei der Uni-Basislack 2 als Vergleichsbeispiel
 15 anzusehen ist. In beiden Basislacken ist das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Festharz und das Gewichtsverhältnis von OH-haltigem Festharz zu Melaminformaldehydharz gleich.

20

	Uni-Basislack 1	Uni-Basislack 2
Pigmentpaste:	41,33	33,57
25 Polyacrylatharz gemäß A 2	25,77	-
Polyacrylatharz gemäß B	-	20,90
Luwipal LR 8789	5,88	4,77
30 Resimene 4518	0,92	0,75
deionisiertes	26,10	40,01
Wasser		

35 Die o. g. Bestandteile werden nacheinander unter Rühren gemischt. Bei den Zahlenangaben handelt es sich um Gewichtsteile. Die so erhaltenen Basislacke werden auf

39

1 eine Viskosität von 28 s (DIN 4) eingestellt. Uni-Basis-
lack 1 weist bei dieser Viskosität einen Feststoffgehalt
von 34 Gew.-% (1 h, 130°C) und Uni-Basislack 2 einen
5 Feststoffgehalt von 28,3 Gew.-% (1 h, 130°C) auf.

J. Applikation und Prüfung der Uni-Basislacke

10 Die gemäß I. hergestellten wäßrigen Uni-Basislacke werden
nach 48 stündiger Lagerung nach folgendem Verfahren auf
mit einer handelsüblichen Elektrottauchlackierung und
einem handelsüblichen Füller beschichtete phosphatierte
15 Stahlbleche appliziert: pneumatische Spritzapplikation
bei einer relativen Luftfeuchte von 60 % und einer Tempe-
ratur von 23°C mit einem Druckgefäß, zweimaliger Auftrag,
mit 2 Minuten Zwischenablüften nach dem ersten Auftrag, 1
Minute Ablüften nach dem zweiten Auftrag und 10 Minuten
20 Trocknen bei 80°C im Umluftofen. Danach wird der han-
delsübliche Klarlack auf Basis Polyacrylat/Melaminform-
aldehydharz appliziert, kurz abgelüftet und 30 Minuten
bei 130°C eingebrannt:

25 Die Prüfung der so erhaltenen Zweischichtlackierung
lieferte folgende Ergebnisse:

30

35

40

1

	Zweischicht-	Zweischicht-
	lackierung mit	lackierung mit
5	Uni-Basislack 1	Uni-Basislack 2

Steinschlag nach VDA ¹	2	2-3
--------------------------------------	---	-----

10 Gitterschnitt	0	0
Glanz 20°	87	87
Kochergrenze ²	48 µm	28 µm
Läufergrenze ³	48 µm	24 µm

- 15 ¹ VDA: Verband der deutschen Automobilindustrie;
Beschußmedium: 1000 g kantiges Strahlgußmittel; Korn-
größe: 4 - 5 mm; Druck: 1,5 bar; VDA-Steinschlaggerät
508
- 20 ² Applikation nach beschriebener Methode; Basislack-
schichtstärken bei denen Kocherblasen auftreten
- ³ Applikation nach beschriebener Methode; Basislack-
schichtstärken bei denen bei Applikation auf senkrecht
stehenden Lochtafeln und anschließender Vortrocknung in
25 senkrechter Stellung in der Basislacksschicht Läufer
entstehen.

30

35

41

1

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Lackierung, bei dem

10

(1) als Basislack ein wäßriger pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

15

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird

20

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit dem Decklack eingebrannt wird,

25

dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack ein wasser verdünnbares Polyacrylatharz enthält, das erhältlich ist, indem

30

35

1

(I)

5

(a1) 40 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches aus solchen (Meth)acrylsäureestern

10

(a2) 0 bis 45, vorzugsweise 4 bis 34 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

15

20

(a3) 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden und

25

(II)

nachdem mindestens 80 Gew.-% der in Stufe (I) zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind

30

(b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

35

- 1 (b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines
im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethy-
lenisch ungesättigten Monomeren oder eines
5 Gemisches aus solchen Monomeren
zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird und

(III)

- 10 das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene
Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und
in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Ge-
wichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2)
stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2), (a3), (b1)
15 und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß
das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Po-
lyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vor-
zugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100,
vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstempla-
20 tur (T_G) von -40 bis +60 °C, vorzugsweise -20 bis
+40 °C, aufweist.

2. Wäßriger, pigmentierter Lack enthaltend ein was-
serverdünnbares Polyacrylatharz, das erhältlich
25 ist, indem

(I)

- 30 (a1) 40 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% ei-
nes im wesentlichen carboxylgruppenfreien
(Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches
aus solchen (Meth)acrylsäureestern

- 35 (a2) 0 bis 45, vorzugsweise 4 bis 34 Gew.-% eines
ethylenisch ungesättigten Monomeren, das
mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül
trägt und im wesentlichen carboxylgruppen-

1

frei ist, oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

5

(a3) 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

10

zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden, und

15 (II)

nachdem mindestens 80 Gew.-% der in Stufe (I) zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind

20

(b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

25

(b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird, und

30

35

1

(III)

5

10

15

20

25

30

35

das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von -40 bis +60 °C, vorzugsweise -20 bis +40 °C, aufweist.

3. Verfahren oder Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack ein Metallpigment oder eine Mischung aus Metallpigmenten enthält.

4. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Stufen (I) und (II) bei einer Temperatur von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C in Gegenwart mindestens eines freie Radikale bildenden Initiators polymerisiert wird und daß die Stufe (I) 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden dauert und die Zugabe der Komponenten (b1) und gegebenenfalls (b2) innerhalb von 10 bis 90 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 75 Minuten, erfolgt.

5. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß (b1) und gegebenenfalls (b2) erst dann zugegeben werden, wenn mindestens 90 Gew.-% der in Stufe (I) zuge-

1

gebenen Monomeren umgesetzt worden sind.

5

6. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack bzw. Lack neben dem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz noch ein wasserverdünnbares Polyurethanharz und/oder ein wasserverdünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares Aminoplastharz enthält.

10

15

7. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack bzw. Lack ein nichtmetallisches Pigment oder eine Mischung aus nichtmetallischen Pigmenten und eine Mischung aus

20

- (A) 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% des wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

- (B) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

25

- (C) 0 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

- (D) 0 bis 85, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes enthält,

30

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (D) stets 100 Gew.-% beträgt.

35

8. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack bzw. Lack ein Metallpigment und eine Mischung aus

- 1 (A) 0,1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% des
wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,
- 5 (B) 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% eines
Aminoplastharzes,
- (C) 0 bis 50, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% eines
wasserverdünnbaren Polyesterharzes und
- 10 (D) 10 bis 99,9, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%
eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes

enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der
Komponenten (A) bis (D) stets 100 Gew.-% beträgt.

15

9. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 6
bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserver-
dünnbare Polyesterharz erhältlich ist, indem

20

- (α) Polyole oder ein Gemisch aus Polyolen und
(β) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhy-
dride oder ein Gemisch aus Polycarbonsäuren
und/oder Polycarbonsäureanhydriden zu einem
Polyesterharz mit einem zahlenmittleren
25 Molekulargewicht von 600 bis 5000, vorzugsweise
800 bis 2500, einer Säurezahl von 20 bis 70,
vorzugsweise 25 bis 55 und einer Hydroxylzahl
von 30 bis 200, vorzugsweise 45 bis 100 umge-
setzt werden und das erhaltene Polyesterharz
30 wenigstens teilweise neutralisiert wird, wobei

- die Komponenten (α) und (β) in einem molaren
Verhältnis von 1,15 - 2,00 : 1, vorzugsweise
1,2 - 1,5 : 1 eingesetzt werden,

35

- 1
- die Komponente (α) zu 30 bis 100 Mol-% aus
aliphatischen Diolen besteht, die mindestens
ein α -C-Atom enthalten, das sekundär, tertiär
5 oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsy-
stems ist und
- die Komponente (β) zu 50 bis 100 Mol-% aus
aromatischen und/oder cycloaliphatischen Po-
lycarbonsäuren und zu 15 bis 40 Mol-% aus
10 Tri- und/oder Tetracarbonsäuren besteht,
wobei die Tri- und/oder Tetracarbonsäuren so
eingesetzt werden, daß sie im statistischen
Mittel über mindestens zwei Carboxylgruppen
15 in die Polyesterharzmoleküle eingebaut
werden.
10. Verfahren oder Lack nach Anspruch 9, dadurch
gekennzeichnet, daß die Komponente (β) zu 50 bis
20 80 Mol-% aus aromatischen und/oder cyclo-
aliphatischen Polycarbonsäuren und zu 20 bis
50 Mol-% aus einer oder mehreren polymeren
Fettsäuren besteht, wobei polymere Fettsäuren
nicht als cycloaliphatische Polycarbonsäuren
25 angesehen werden.
11. Verwendung des wäßrigen Lacks nach einem der An-
sprüche 2 bis 10 als Basislack zur Herstellung
von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekora-
30 tiven Lackierungen des basecoat/clearcoat Typs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00447

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ : B 05 D 7/26, C 08 F 265/06, C 09 D 151/00// (C 08 F 265/06 220:10, 220:06)		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵ :	C 08 F, C 08 C, C 09 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4360641 (TOBIAS) 23 November 1982 see examples 2-5 -.-	2
A	Chemical Abstracts, vol. 98, No: 14, 4 April 1983 (Columbus, Ohio, US) see page 53, abstract No: 108523k, & JP, A, 57 137373 (NITTO ELECTRIC INDUS- TRIAL CO. LTD.) 24 August 1982 -----	2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
10 June 1991 (10.06.91)		24 July 1991 (24.07.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

EP 9100447
SA 45383

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4360641	23-11-82	US-A- 4413037	01-11-83
<hr/>			

EPO FORM P0479

Printed from Mimosa 07/31/2001 13:02:28 Seite -52-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/00447**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ B 05 D 7/26, C 08 F 265/06, C 09 D 151/00 // (C 08 F 265/06 220:10, 220:06)		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 F, C 08 C, C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 4360641 (TOBIAS) 23. November 1982 siehe Beispiele 2-5 --	2
A	Chemical Abstracts, Band 98, Nr 14, 4. April 1983 (Columbus, Ohio, US) siehe Seite 53, Zusammenfassung Nr 108523k, & JP, A, 57 137373 (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD) 24. August 1982 -----	2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Juni 1991		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24. 07. 91
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="display: flex; align-items: center;"> Mme Dagmar FRANK </div>

EP 9100447
SA 45383

EPO FORM P0473

Printed from Mimosa 07/31/2001 13:02:26 Seite -54-